

Spec



(19) **RU** (11) **2 091 789** (13) **C1**
(51) МПК⁶ **G 01 N 30/06**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94002762/25, 28.01.1994

(46) Дата публикации: 27.09.1997

(56) Ссылки: 1. Рахманова Т.В. и др. Журнал аналит.химии, 1991, т. 46, N 6, с. 1163 - 1165. 2. Жильников В.Г. и др. Журнал аналит.химии, 1991, т. 46, N 9, с. 1138 - 1844. 3. Федоров Л.А. Диоксин как фундаментальный фактор техногенного загрязнения живой и неживой природы. Практическая сертификация. - М.: ИПМП "Контроль", N 4-5, 1992, с. 16 - 21.

(71) Заявитель:
Войсковая часть 61469

(72) Изобретатель: Иванов К.Н.,
Миллер С.В., Головков В.Ф., Гормай
В.В., Шаповалов В.Н., Чернова
Т.Д., Мельников И.Н., Белоусов Е.Б., Ключев
Н.А., Бродский Е.С., Лямин И.А.

(73) Патентообладатель:
Войсковая часть 61469

(54) СОСТАВ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИБЕНЗО-Н-ДИОКСИНОВ

(57) Реферат:

Использование: количественное определение полихлорированных дибензо-п-диоксинов. Сущность определения: в качестве внутреннего стандарта используют смесь монофтор-полихлорированных дибензо-п-диоксинов при следующем соотношении ингредиентов, об. %:

Монофтор-тетрахлордибензо-п-диоксин -
15 - 70

Монофтор-пентахлордибензо-п-диоксин -
70 - 15

Монофтор-гептахлордибензо-п-диоксин -
Остальное

Для количественного определения тетрахлордибензо-п-диоксинов используют 2-фтор-6,7, 8, 9-тетрахлордибензо-п-диоксин. Для количественного определения пентахлордибензо-п-диоксинов используют 2-фтор-1,3,4,7,8-пентахлордибензо-п-диоксин. Для количественного определения гекса - и гептахлордибензо-п-диоксинов используют 2-фтор-1,3,4,6,7,8,9-гептахлордибензо-п-диоксин. 3 з. п. ф-лы, 3 табл.

RU 2 0 9 1 7 8 9 C 1

RU 2 0 9 1 7 8 9 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 091 789** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl. ⁶ **G 01 N 30/06**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 94002762/25, 28.01.1994

(46) Date of publication: 27.09.1997

(71) Applicant:
Vojskovaja chast' 61469

(72) Inventor: Ivanov K.N.,
Miller S.V., Golovkov V.F., Gormaj
V.V., Shapovalov V.N., Chernova
T.D., Mel'nikov I.N., Belousov E.B., Kljuev
N.A., Brodskij E.S., Ljamin I.A.

(73) Proprietor:
Vojskovaja chast' 61469

(54) **INTERNAL-STANDARD COMPOSITION FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF POLYCHLORINATED DIBENZO-N-DIOXINS**

(57) Abstract:

FIELD: analytical methods. SUBSTANCE: as internal standard in quantitative determination of monofluoro-polychlorinated dibenzo-p-dioxins, a polyhalogenated dioxin mixture is used containing 15-70 wt % monofluorotetrachlorodibenzo-p-dioxin, 70-15 wt % monofluoropentachlorodibenzo-p-dioxin, and

monofluoroheptachlorodibenzo-p-dioxin to the balance. For determining tetrachlorodibenzo-p-dioxins, 2-fluoro-6,7,8,9-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and, for determining hexa- and heptachlorodibenzo-p-dioxins, 2-fluoro-1,3,4,6,7,8,9-heptachlorodibenzo-p-dioxin are utilized. EFFECT: improved reliability of analysis. 4 cl, 3 tbl

RU 2 091 789 C1

RU 2 091 789 C1

Изобретение относится к исследованиям и анализу материалов путем разделения на составные части и может быть использовано при контроле загрязнений в промышленности, сельском и лесном хозяйстве и охране окружающей среды.

Поступление в окружающую среду полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД) в настоящее время является одной из глобальных экологических проблем, решение которой связывают с наличием надежных методов обнаружения ПХДД, в том числе и наиболее токсичного из них 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксина, в объектах окружающей среды.

Важным элементом этих методов являются стандарты ПХДД, которые должны иметь близкие к определенным соединениям физико-химические, газохроматографические и масс-спектральные характеристики и они предназначены для контроля всех стадий процесса выделения, очистки и детектирования определяемых соединений.

Существует ряд методов определения ПХДД, в которых используются различные наборы стандартов.

Для определения 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксина (ТХДД) в золе мусоросжигательных установок применяли градуировочные растворы, используя в качестве вещества сравнения препарат ТХДД с содержанием более 98% основного вещества [1].

Недостатком данного метода является использование внешнего стандарта для проведения количественного анализа, не позволяющего в полной мере судить о полноте выделения искомым соединений, что может привести к искажению полученных результатов.

Для повышения точности количественного определения содержания полихлорированных дибензо-п-диоксинов в объектах окружающей среды применяют метод, где в качестве стандарта используют меченные по углероду изопоты.

Для определения содержания тетрахлорзамещенных дибензо-п-диоксинов в промышленном гербициде 2,4-D в качестве внутреннего стандарта использовали С¹³ 1,2,3,4-ТХДД (Бродский Е. С. Ключев Н. А. Жильников В. Г. Муренец Н. В. Бочаров Б. В. Русинов Г. Л. Журнал аналит. химии. 1992, т. 47, N 8, 1497).

Однако использование одного внутреннего стандарта для количественного определения ПХДД в многокомпонентных смесях приводит к искажению результатов анализа вследствие несоответствия экстракционной способности различных ПХДД.

Для количественного определения ПХДД используют также смесь внешнего и внутреннего стандартов. Так, определение тетрахлордибензо-п-диоксинов в природных и сточных водах методами газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии низкого и высокого разрешения проводили с использованием внешнего стандартного образца 1,2,3,4-ТХДД, а в качестве внутреннего стандарта меченый С¹³-1,2,3,4-ТХДД [2].

В методике, разработанной Агентством по охране окружающей среды США [3] в качестве внутреннего стандарта для контроля эффективности экстракции и детектирования

рекомендуется использовать набор из 5 меченых по ¹³C полихлорированных дибензо-п-диоксинов. Для контроля эффективности процесса очистки используется 37

Сl 4-2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксин.

Такой набор стандартов позволяет контролировать все стадии процесса выделения, очистки и детектирования определяемых соединений.

Данный состав стандартов для количественного определения ПХДД является наиболее близким к предлагаемому и рассматривается в качестве прототипа.

При всех несомненных достоинствах (возможность количественного определения ПХДД) прототип имеет, однако, ряд недостатков, основными из которых следует считать:

высокую стоимость проведения анализа из-за присутствия в нем меченых образцов; невозможность проведения

количественного определения ПХДД с использованием газовой хроматографии, оснащенной электронно-захватным детектором, в связи с тем, что меченый и стандартный образцы имеют одинаковый индекс удерживания;

высокую степень опасности проведения количественного определения ПХДД из-за наличия во внутреннем стандарте высокотоксичных меченых образцов и в первую очередь

2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксина.

Задача изобретения снижение стоимости анализа, расширение спектра используемой аналитической аппаратуры, а также снижение степени опасности проведения анализа тетра-, пента-, гекса-, гептахлордибензо-п-диоксинов в объектах окружающей среды.

Задача достигается применением внутреннего стандарта, состоящего из смеси монофтор-полихлорированных дибензо-п-диоксинов при следующем соотношении ингредиентов, об.

Монофтор-тетрахлордибензо-п-диоксин 15-70;

Монофтор-пентахлордибензо-п-диоксин 70-15;

Монофтор-гептахлоридбензо-п-диоксин Остальное

Использование предлагаемого внутреннего стандарта позволяет оценить степень извлечения ПХДД из определяемого объекта и провести калибровку аппаратуры, они же выступают в качестве реперов. Характеристики образцов, входящих в патентуемый состав, представлены в табл. 1.

Структура и чистота синтезированных соединений подтверждена нами с использованием инструментальных методов анализа (элементный анализ, газовая хроматография, хроматомасс-спектрометрия, ядерный магнитный резонанс).

Для доказательства работоспособности предлагаемых стандартов были использованы различные ПХДД, синтезированные по известным методикам. Чистота ПХДД составляла, по данным ГХ/МС, 98-99%.

При этом была проведена токсикологическая оценка синтезированных фторхлордибензо-п-диоксинов на нелинейных белых мышах при внутрижелудочной

аппликации, при этом показано, что патентуемые соединения в дозах до 50 мг/кг не проявляют токсического действия ($LD_{50} > 50$ мг/кг, что соответствует уровню токсичности пестицидов).

Для оценки экстракционной способности синтезированных соединений был определен их параметр гидрофобности ($\log P$), а также хроматографические параметры в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии (элюент-метанол, λ 235 нм, колонка Zorbax ODS, расход элюента 1 мл/мин).

Для подтверждения возможности осуществления изобретения и установления оптимального соотношения заявляемых ингредиентов (примеры 1-16) были использованы матрицы дистиллированной воды (1 л), грунта (20 г), придонного ила (20 г). В матрицу вносили 100 мкл смеси одиннадцати полихлорированных дибензо-п-диоксинов в гексане с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ мг/мл каждого. В примере 1 вносили также 100 мкл предлагаемого стандарта с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ мг/мл каждого фторированного ПХДД. Затем экстрагировали 2 раза по 50 мл бензола.

Экстракт упаривали на роторном испарителе до 1 мл, а затем на песчанной бане до 10 мкл в токе азота. Определение коэффициента экстракции осуществляли с использованием газового хроматографа и хроматомасс-спектрометра.

Количественное определение проводили при следующих условиях.

Газовая хроматография:

Колонка кварцевая капиллярная ДВ-5 с неподвижной жидкой фазой SE-54 (60 м \cdot 0,32 мм \cdot 0,25 мкм)

Начальная температура колонки 70 °C

Скорость подъема температуры 20 °C/мин

Промежуточная температура колонки 180 °C

Время выдержки 3 мин

Скорость подъема температуры 4 °C/мин

Конечная температура колонки 290 °C

Время выдержки 20 мин

Температура инжектора 290 °C

Температура детектора 290 °C

Скорость газа-носителя 1 мл/мин

Коэффициент деления потока 1/40.

Хроматомасс-спектрометрия:

Колонка кварцевая капиллярная ДВ-5 с неподвижной жидкой фазой SE-54 (60 м \cdot 0,32 мм \cdot 0,25 мкм)

Температура инжектора 310 °C

Температура детектора 270 °C

Температура источников ионов 240 °C

Температура интерфейса 240 °C

Начальная температура колонки 50 °C

Время выдержки 8 мин

Скорость подъема температуры 20 °C/мин

Промежуточная температура колонки 220 °C

Скорость подъема 2 °C/мин

Конечная температура колонки 300 °C

Время выдержки 15 мин

Коэффициент сброса 1/9

Входное давление 1 ат

Доза вкола 1 мкл

Время задержки сброса данных 1440с

Скорость сканирования 0,33 с/ден

Диапазон масс сканирования 180-530 ед.

Энергия ионизации 70 eV

В табл. 2 представлены результаты определения степени экстракции (G) ПХДД и фторхлордибензо-п-диоксинов из указанных выше матриц (пример 1).

Анализ табл. 2 показывает, что представленные соединения имеют сходную степень экстракции. При этом установлено также, что экстракционная способность ФХДД стандартов сопоставима экстракционной способностью ПДХХ, содержащих в молекуле число атомов хлора, одинаковое с фторированным аналогом.

Таким образом, показана возможность использования в качестве внутреннего стандарта смеси

фторхлордибензо-п-диоксинов в соотношении 1:1:1 для количественного определения ПХДД различными инструментальными методами (ГХ, ГХ/МС).

Анализ полученных результатов показывает, что уверенное количественное определение ПХДД из различных объектов окружающей среды достигается применением в качестве внутреннего стандарта смеси фторхлордибензо-п-диоксинов при

следующем соотношении ингредиентов, об.

2-фтор-6,7,8,9-тетрахлордибензо-п-диокси

н 15/70;

2-фтор-1,3,4,7,8-пентахлордибензо-п-диоксин 70/15;

2-фтор-1,3,4,6,7,8,9-гептахлордибензо-п-диоксин

Остальное

Изменение состава внутреннего стандарта в предлагаемом интервале не влечет изменения возможности количественного определения ПХДД в объектах среды. Отклонение от вышеуказанных соотношений ингредиентов приводит к невозпроизводимости результатов и затруднению количественного анализа указанных соединений.

В литературе отсутствуют конкретные стоимостные выражения для меченых и фторированных ПХДД, однако имеющихся каталожных данных (Cambridge isotope laboratories) позволяет сделать вывод о том, что меченные стандарты как минимум в 5-10 раз дороже соответствующих им немеченных образцов. Стоимость же

фторхлорсодержащих дибензо-п-диоксинов будет находиться на уровне полихлорированных аналогов.

В табл. 3 представлена сравнительная характеристика предлагаемого состава внутреннего стандарта и прототипа.

Таким образом, показано, что предлагаемый состав внутреннего стандарта для проведения количественного определения ПХДД в различных объектах окружающей среды выгодно отличается от прототипа, что позволяет рекомендовать его для использования при контроле загрязнений в промышленности, сельском и лесном хозяйстве и охране окружающей среды, а также при выявлении путей поступления загрязнителей типа полихлорированных дибензо-п-диоксинов в среду обитания человека.

Формула изобретения:

1. Состав внутреннего стандарта для количественного определения полихлорированных дибензо-п-диоксинов,

RU 2091789 C1

отличающийся тем, что используют смесь монофтор-полихлорированных дибензо-п-диоксинов при следующем соотношении ингредиентов, об.

Монофтор-тетрахлордибензо-п-диоксин 15
70

Монофтор-пентахлордибензо-п-диоксин 70
15

Монофтор-гептахлордибензо-п-диоксин
Остальное

2. Состав внутреннего стандарта по п.1, отличающийся тем, что для количественного определения тетрахлордибензо-п-диоксинов

используют
2-фтор-6,7,8,9-тетрахлордибензо-п-диоксин.

5 3. Состав внутреннего стандарта по п.1, отличающийся тем, что для количественного определения пентахлордибензо-п-диоксинов используют

2-фтор-1,3,4,7,8-пентахлордибензо-п-диоксин.

10 4. Состав внутреннего стандарта по п.1, отличающийся тем, что для количественного определения гекса- и

гепта-хлордибензо-п-диоксинов используют 2-фтор-1,3,4,6,7,8,9-гепта-хлордибензо-п-диоксин.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU 2091789 C1

Таблица 1

Характеристика используемых образцов

Образец	T _{пл} , °C	Данные элементного анализа		Степень чистоты, %
		вычисл., %	найдено, %	
2-F-6,7,8,9 - ТХДД	166-167	C - 42,40 H - 0,89 Cl - 41,71 F - 5,59	C - 42,25 H - 0,76 Cl - 41,63 F - 5,48	98,5
2-F-1,3,4,7,8 - ПХДД	170-171	C - 33,50 H - 0,54 Cl - 47,35 F - 5,07	C - 38,36 H - 0,43 Cl - 47,28 F - 4,98	99,0
2-F-1,3,4,6,7,8,9 - ГпХДД	228-229	C - 32,51 H - -- Cl - 55,98 F - 4,29	C - 32,47 H - -- Cl - 55,87 F - 4,33	99,0

Таблица 2

Степень экстракции (G, %) ПХДД и фторхлордибензо -п - диоксинов

№ п/п	ПХДД или ФХДД	Объект исследования		
		Вода	Грунт	Придонный ил
1	2,3,7,8 - ТХДД	85/87	70/72	70/72
2	1,3,7,8 - ТХДД	84/85	69/71	69/72
3	1,3,6,8 - ТХДД	84/86	70/72	70/71
4	1,2,3,4 - ТХДД	79/83	68/72	69/72
5	1,2,7,8 - ТХДД	83/85	65/71	68/73
6	1,2,3,7,8 - ПХДД	79/85	73/69	68/70
7	1,2,3,4,7 - ПХДД	84/86	72/73	69/72
8	1,2,3,6,7,8 - ГХДД	76/78	65/73	72/70
9	1,2,3,7,8,9 - ГХДД	81/79	67/74	66/72
10	1,2,3,4,7,8 - ГХДД	74/81	70/73	68/74
11	1,2,3,4,7,8 - ГпХДД	66/72	68/71	73/78
12	2-F-6,7,8,9 - ТХДД	80/81	69/74	70/72
13	2-F-1,3,4,8,9 - ПХДД	81/84	68/72	69/68
14	2-F-1,3,4,6,7,8,9 - ГкХДД	68/72	73/78	69/75

Примечание: В числителе - значения ГХ; в знаменателе - значения ГХ/МС.

Таблица 3

Сравнительная характеристика заявляемого состава внутреннего стандарта и прототипа

Состав	Стоимость	Возможность использования ГХ	Токсичность используемых стандартов, LD ₅₀ , мкг/кг, мышь
По прототипу 2,3,7,8 - ТХДД 1,2,3,7,8 - ПХДД 1,2,3,6,7,8 - ГХДД	-	отсутствует	114-284* 337,5* 1250
Заявляемый состав	в 5 и более раз дешевле	имеется	более 50000